

明 細 書

ハイドロタルサイト様物質およびその製造方法、ならびに有害物質の固定化方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハイドロタルサイト様物質およびその製造方法、ならびに有害物質の固定化方法に関する。

背景技術

[0002] 天然に存在する層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイトは、マグネシウム、アルミニウムなど、天然に豊富に存在する元素の水酸化物を主骨格としており、その合成も比較的簡単に行うことができることから、種々の合成方法が開示されている。例えば、特許文献1には、マグネシウム源として水酸化マグネシウムを用い、水溶媒中でハイドロタルサイトを製造する方法、特許文献2には、アルカリの存在下、水溶液中でマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させる方法が開示されている。

[0003] また、ハイドロタルサイトは陰イオン交換作用を有していることが知られている。そして、この陰イオン交換作用によって、砒素、フッ素、ホウ素、セレン、六価クロム、亜硝酸イオン、その他の陰イオン系の有害物質を固定化することができれば、廃棄物の安全性向上技術、無害化環境改善技術において、汚染水の水質改善、有害物質の溶出防止、土壌改良、廃棄物処分場での有害物質の安定化促進、などに寄与できるものと期待される。

[0004] しかし、従来の高結晶質のハイドロタルサイト製品は、空気中の炭酸ガスや水中の炭酸イオンと優先的にイオン交換するために通常の方法では目的とする陰イオンとイオン交換せず、陰イオン系の有害物質の固定化において期待されるような効果は得られなかった。この原因は、従来の技術において製造される高結晶質のハイドロタルサイトは、結晶が大きく陰イオン交換性能が低くなっているためと考えられる。

特許文献1:特開平6-329410号公報

特許文献2:特開2003-26418号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] そこで、本発明は上記問題点に鑑み、陰イオン吸着効果の高く目的とする陰イオンとイオン交換する、ハイドロタルサイト様物質およびその製造方法、並びに有害物質の固定化方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記課題を解決するために、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリ性水溶液中を混合してハイドロタルサイトを合成する際に、従来は熟成という形で放置することによって結晶を成長させて高結晶質ハイドロタルサイトとしていたのに対し、逆に結晶の成長を制御または抑止する方法を検討したところ、熟成を行わずに水分を除去または中和することによって、結晶子サイズが20nm以下のハイドロタルサイト様物質が得られることを見出し、本発明を想到した。
- [0007] 本発明のハイドロタルサイト様物質は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合し、熟成を行わずに水分を除去または中和することで合成され、結晶子サイズが20nm以下であることを特徴とする。
- [0008] 本発明のハイドロタルサイト様物質は、平均結晶子サイズが10nm以下であることを特徴とする。
- [0009] 本発明のハイドロタルサイト様物質は底面間隔が硝酸型で0.85nm以上、炭酸型および塩素型では0.78nm以上であることを特徴とする。
- [0010] 本発明のハイドロタルサイト様物質は、炭酸イオンの共存下で、陰イオンを同時に吸着可能、または陰イオンとイオン交換可能なことを特徴とする。
- [0011] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合してハイドロタルサイト様物質を合成した後、熟成を行わずに水分を除去または中和することを特徴とする。
- [0012] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記アルミニウムイオンと前記マグネシウムイオンのモル比が1:5〜1:2の範囲にあることを特徴とする。
- [0013] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記酸性溶液に溶解していないアルミニウム化合物または／およびマグネシウム化合物を含むことを特徴とする。

- [0014] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記アルミニウムイオンのアルミニウム源として、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ボーキサイト、ボーキサイトからのアルミナ製造残渣、アルミスラッジのいずれか1つ以上を用いることを特徴とする。
- [0015] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記マグネシウムイオンのマグネシウム源として、ブルーサイト、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネサイトの焼成物のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする。
- [0016] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記アルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、石灰、セメントの固化材のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする。
- [0017] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記酸性溶液および前記アルカリ性溶液に炭酸イオンを含まないことを特徴とする。
- [0018] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、前記酸性溶液と前記アルカリ性溶液を100℃以下で混合することを特徴とする。
- [0019] 本発明の有害物質の固定化方法は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合してハイドロタルサイト様物質を合成した後、熟成を行わずに水分を除去または中和して得たハイドロタルサイト様物質を、直接対象物の位置で合成されるように添加することを特徴とする。
- [0020] 本発明の有害物質の固定化方法は、前記対象物にアルカリを添加した後、前記ハイドロタルサイト様物質を添加することを特徴とする。
- [0021] 本発明の有害物質の固定化方法は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液をアルカリと混合しながら対象物に添加することを特徴とする。
- [0022] 本発明の有害物質の固定化方法は、前記アルミニウムイオンと前記マグネシウムイオンのモル比が1:5〜1:2の範囲にあることを特徴とする。
- [0023] 本発明の有害物質の固定化方法は、前記酸性溶液に溶解していないアルミニウム化合物または／およびマグネシウム化合物を含むことを特徴とする。
- [0024] 本発明の有害物質の固定化方法は、前記アルミニウムイオンのアルミニウム源として、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミ

ニウム, ボーキサイト, ボーキサイトからのアルミナ製造残渣, アルミスラッジのいずれか1つ以上を用いることを特徴とする。

[0025] 本発明の有害物質の固定化方法は、前記マグネシウムイオンのマグネシウム源として、ブルーサイト, 塩化マグネシウム, 水酸化マグネシウム, マグネサイト, マグネサイトの焼成物のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする。

[0026] 本発明の有害物質の固定化方法は、前記アルカリとして、水酸化ナトリウム, 水酸化カルシウム, 石灰, セメントの固化材のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする。

[0027] 本発明の有害物質固定化方法の一つとして、ゼオライトまたは／およびベントナイトを併用することを特徴とする。

[0028] 本発明の有害物質の固定化方法の一つとしては、前記対象物は有害物質で汚染された汚染土壌、その汚染水または有害物質を含む廃棄物、およびその浸出水等であって、この有害物質で汚染された汚染土壌または有害物質を含む廃棄物等に前記ハイドロタルサイト様物質をゼオライトまたは／およびベントナイトとともに添加することを特徴とする。

[0029] 本発明の一つとしての有害物質の固定化方法は、汚染土壌をゼオライトまたは／およびベントナイトのフィルター層と、前記ハイドロタルサイト様物質のフィルター層とで覆うことを特徴とする。

[0030] 本発明の吸着剤は、さらに、有効成分としてゼオライトまたはベントナイトを併用することを特徴とする。

[0031] 本発明のハイドロタルサイト様物質によれば、陰イオン吸着効果が高く、目的とする陰イオンとイオン交換することができる。

[0032] 本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法によれば、結晶が小さく、底面間隔が大きく、陰イオン選択性が低く、陰イオン交換性能の優れたハイドロタルサイト様物質を製造することができる。

[0033] 本発明の有害物質の固定化方法によれば、ハイドロタルサイト様物質が目的とする陰イオンとイオン交換し、有害物質を固定化することができる。

[0034] 本発明の吸着剤によれば、ハイドロタルサイト様物質が目的とする陰イオンとイオン

交換し、有害物質を吸着することができる。

- [0035] 本発明の、ハイドロタルサイト様物質の、液体処理または土壌処理のための使用によれば、ハイドロタルサイト様物質が目的とする陰イオンとイオン交換し、有害物質を吸着し、固定化することができる。

図面の簡単な説明

- [0036] [図1]実施例のX線回折測定の結果を示すXRDパターンである。
- [図2]実施例と比較例のX線回折測定の結果を示すXRDパターンである。 本実施例は図1の実施例において熟成がやや進んだ状況である。
- [図3]実施例に係るハイドロタルサイト様物質を用い各種陰イオンの混合溶液に対して吸着試験を行った結果を示したグラフである。
- [図4]実施例に係るハイドロタルサイト様物質と他社のハイドロタルサイト様物質とを用いてクロムイオンの吸着試験を行った結果を示したグラフである。
- [図5]実施例に係るハイドロタルサイト様物質と他社のハイドロタルサイト様物質とを用いてホウ素イオンの吸着試験を行った結果を示したグラフである。
- [図6]実施例に係るハイドロタルサイト様物質と他社のハイドロタルサイト様物質とを用いてフッ素イオンの吸着試験を行った結果を示したグラフである。
- [図7]炭酸の有無により、ホウ素吸着性能に差を生じるか否かを示した実験結果を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0037] 以下、本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法と有害物質の固定化方法について説明する。

実施例 1

- [0038] 本発明の実施例に係るハイドロタルサイト様物質およびその製造方法について説明する。なお、本実施例では、全ての工程において80℃以下を保つが、温度条件はこれに限定されず、約100℃以下であればよい。
- [0039] まず、本発明のハイドロタルサイト様物質を製造するために、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液を調製する。
- [0040] ここで、アルミニウムイオンのアルミニウム源としては、水中でアルミニウムイオンを生

成するものであればよく、特定の物質に限定されるものではない。例えば、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ボーキサイト、ボーキサイトからのアルミナ製造残渣、アルミスラッジなどを用いることができる。これらアルミニウム源はいずれかを単独に用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] また、マグネシウムイオンのマグネシウム源としては、水中でマグネシウムイオンを生成するものであればよく、特定の物質に限定されるものではない。例えば、ブルーサイト、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネサイトの焼成物などを用いることができる。これらマグネシウム源はいずれかを単独に用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] なお、上記アルミニウム源としてのアルミニウム化合物、マグネシウム源としてのマグネシウム化合物は、前記酸性溶液にアルミニウムイオン、マグネシウムイオンが存在していれば完全に溶解している必要はない。したがって、酸性溶液中に溶解していないアルミニウム化合物または／およびマグネシウム化合物を含んでいても問題なくハイドロタルサイトを製造することができる。

[0043] ここで、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンからなるハイドロタルサイトの一般式は、 $\text{Mg}_{1-x}^{2+} \text{Al}_x^{3+} (\text{OH})_2 (\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (A^n はアニオン)であり、高結晶質のハイドロタルサイトの最も一般的な組成では、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンのモル比が1:3 ($x=0.25$)となっていることが知られている。したがって、酸性溶液中のアルミニウムイオンとマグネシウムイオンのモル比は、1:5〜1:2の範囲とするのが好ましい。この範囲とすることによって、アルミニウム源とマグネシウム源を無駄にすることなく、物質収支的に有利にハイドロタルサイト様物質を製造することができる。

[0044] また、前記酸性溶液を調製する際に、溶液を酸性にするために硝酸または塩酸を用いるのが好ましい。

[0045] つぎに、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含んだ前記酸性溶液を、アルカリを含むアルカリ性溶液と混合する。このアルカリ性溶液は、pHが8〜11のものを用いるのが好ましい。また、混合の際、アルカリ性溶液を激しく攪拌することによって、速やかに結晶子サイズの小さいハイドロタルサイト様物質が生成する。ハイドロタルサイ

ト様物質の結晶子サイズが小さいので、混合時に溶液はコロイド状となる。なお、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合の方法としては、酸性溶液をアルカリ性溶液へ一気に加えて混合するか、酸性溶液をアルカリ性溶液へ滴下して混合するのが好ましいが、これら以外の方法であってもよい。

- [0046] ここで、アルカリ性溶液に含まれるアルカリとしては、水溶液をアルカリ性とするものであればよく、特定の物質に限定されるものではない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、石灰、セメントの固化材などを用いることができる。または、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア水、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウムなども用いることができる。これらアルカリはいずれかを単独に用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0047] また、高結晶質のハイドロタルサイトは炭酸イオンと優先的にイオン交換するため、炭酸イオンを含むと目的とする陰イオンと効率よくイオン交換できない。したがって、ハイドロタルサイト様物質においても、目的とする陰イオンと効率よくイオン交換させるために、前記酸性溶液および前記アルカリ性溶液に炭酸イオンを含まないようにするのが好ましい。
- [0048] つぎに、酸性溶液をアルカリ性溶液と混合してハイドロタルサイト様物質が生成した後、熟成を行わずに水分を除去または中和する。
- [0049] ここで、「熟成を行わずに水分を除去または中和する」とは、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合が完了した後、時間を置かずに直ちに水分を除去または中和することである。水分を除去するためには、吸引ろ過、遠心分離、または上澄み液の分離などの常法を用いることができる。また、水分を除去することによって、ハイドロタルサイト様物質はほぼ中性となる。
- [0050] なお、水分を除去した直後のハイドロタルサイト様物質はゲル状となるが、さらに乾燥させて粉末状にしてもよい。水分を除去したのみのゲル状ものと、乾燥させて粉末状にしたもののいずれにおいても、アニオン吸着効果が高い。
- [0051] また、確実に熟成を行わせないために、水分を除去した後のハイドロタルサイト様物質を洗浄してもよい。なお、ハイドロタルサイト様物質は、アルカリ性溶液中でのみ熟成が行われる。

[0052] このように、熟成を行わないことによって、ハイドロタルサイト様物質の結晶が成長することなく、結晶子サイズの小さいハイドロタルサイト様物質を製造することができる。すなわち、結晶の成長を抑止し、または制御することを可能にする。このようにして得られる本発明のハイドロタルサイト様物質は、結晶子サイズが20nm以下、平均結晶子サイズが10nmとなっている。結晶子サイズが20nmを超えると炭酸以外のアニオン吸着効果としての陰イオン交換性能が急激に低下するため好ましくないが、本発明のハイドロタルサイト様物質は結晶子サイズが20nm以下でかつ平均結晶子サイズが10nm以下であり、高い陰イオン交換性能を有する。

[0053] さらに、全ての工程において温度条件として80℃以下を保つことにより、本発明のハイドロタルサイト様物質の平均結晶子サイズを10nm以下とし、かつ底面間隔が硝酸型で0.85nm以上、炭酸型および塩素型では0.78nm以上とすることができる。

[0054] 実際に本実施例により得られたハイドロタルサイト様物質のX線回折測定の結果を図1に示す。また、それらの結果を用いてシェラーの方法により求められた結晶子サイズを表1に示す。

[0055] [表1]

結 晶 子 サ イ ズ

標準試料	MICA	Si
実施例	9.1nm	9.2nm
比較例	23.3nm	22.8nm

この結果より、市販品の結晶子サイズは20nmを超えており本実施例により得られたハイドロタルサイト様物質は、平均結晶子サイズが10nm以下と小さいことが確認された。また、底面間隔の測定は、 2θ が最も低角に出現するピーク頂点の 2θ 値を用いてブラッグの式より求めた。この結果、実施例1において、底面間隔は0.875nmであることを確認した。なお、底面間隔とは結晶学および鉱物学で用いられる用語であり、板状結晶では板面に垂直方向の結晶単位厚さまたは周期を言う。

[0056] 以上のように、本発明のハイドロタルサイト様物質は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合し、熟成を行わず

に水分を除去または中和することで合成され、結晶子サイズが20nm以下であり、結晶の表面積の総和が大きくなり、その結果、陰イオン交換性能が優れたものとなる。

[0057] また、本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合してハイドロタルサイト様物質を合成した後、熟成を行わずに水分を除去または中和するものであり、熟成による結晶成長を行わずに、結晶子サイズが小さくかつ底面間隔が大きいハイドロタルサイト様物質を製造することができる。そして、結晶子サイズが20nm以下、平均結晶子サイズが10nm以下と小さいことから結晶の表面積の総和が大きくなり、本発明の方法で得られたハイドロタルサイト様物質は陰イオン交換性能が優れたものとなる。

[0058] また、前記アルミニウムイオンと前記マグネシウムイオンのモル比が1:5〜1:2の範囲にあれば、アルミニウム源とマグネシウム源を無駄にすることなく、物質収支的に有利にハイドロタルサイト様物質を製造することができる。

[0059] また、前記酸性溶液に溶解していないアルミニウム化合物または／およびマグネシウム化合物を含んでいてもよい。また、前記アルミニウムイオンのアルミニウム源として、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ボーキサイト、ボーキサイトからのアルミナ製造残渣、アルミスラッジのいずれか1つ以上を用いてもよい。前記マグネシウムイオンのマグネシウム源として、ブルーサイト、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネサイトの焼成物のいずれか1つ以上を用いてもよい。さらに、前記アルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、石灰、セメントの固化材のいずれか1つ以上を用いてもよい。したがって、安価な原料を用いて、非常に安価にハイドロタルサイト様物質を製造することができる。また、原料として廃棄物を用いれば、資源の有効利用となる。

[0060] さらに、前記酸性溶液および前記アルカリ性溶液に炭酸イオンを含まないことで、炭酸イオンと優先的にイオン交換することなく、目的とする陰イオンと効率よくイオン交換させることができる。

[0061] なお、本実施例のハイドロタルサイト様物質は、pHに対する安定領域が2.5〜12と広範囲であり、また、硝酸型、炭酸型、塩酸型、硫酸型等、使用する酸の種類によ

り異なる型のハイドロタルサイト様物質が作成されるが、基本的なイオン交換性能は同じ傾向にある。

[0062] 以下、本実施例に係るハイドロタルサイト様物質を用いて種々の試験を行った結果を1)～5)に示す。

1) 図2は、本実施例に係るハイドロタルサイト様物質および比較例としての市販品のX線回折測定の結果である。これによると、比較例では特に30～60° に不純物のピークが多く観察されるのに対し、本実施例によるハイドロタルサイト様物質は、X線回折により塩化物等の不純物のピークがほとんどないことが特徴である。このことから、本実施例のハイドロタルサイト様物質は、不純物が少ないことが分かる。

[0063] また、本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法によって製造されるハイドロサイト様物質は、使用したアルミニウム源、マグネシウム源の種類によらず、ほぼ一定の品質のものが得られることが確認されている。これは、熟成を行わないために、結晶成長時に混入する不純物の量が上記のデータが示すように少なくなり、溶液中の不純物が、水分を分離する際に水分と一緒にハイドロタルサイト様物質から分離されるためと考えられる。

[0064] なお、図2の結果において、図1とピークの位置および強度がずれているのは、アルカリが残存していたため熟成が進んで結晶が成長したことによる。

2) 図3は、各種陰イオン(F:フッ素, B:ホウ素, Cr:クロム, Se:セレン, As:砒素)の濃度が1mmol/Lとなるように調整した混合溶液100mlをそれぞれ準備し、本実施例により製造したハイドロタルサイト様物質の粉末試料1gを添加し、マグネチックスターラーで10分間攪拌した後、ろ過するという一連の処理をそれぞれに対して行い、そのろ液中の濃度を分光光度計およびICPにより測定した結果である。陰イオンごとに、処理前の濃度を左側、処理後の濃度を右側に示してある。図示のように、本実施例のハイドロタルサイト様物質を添加して処理した場合、含まれる5種類の陰イオンにおいて10分間で同時にその濃度が5%以下に低減している。これにより、本実施例のハイドロタルサイト様物質によると、含まれる5種類の陰イオン全てに対して同時に吸着効果を得られることが確認された。

3) 図4～図6は、クロムイオン(Cr), ホウ素イオン(B), フッ素イオン(F)を、それぞ

れ初期濃度が50ppm、100ppm、80ppmとなるように調整した混合溶液100mlを準備し、本実施例により製造したハイドロタルサイト様物質、他社製品X、または他社製品Yの粉末試料1gを添加し、マグネチックスターラーで攪拌した後、ろ過するという一連の処理をそれぞれに対して行った結果を示したグラフである。各グラフの横軸は攪拌時間であり、縦軸は、図4(a)、図5(a)および図6(a)については濃度(ppm)であり、図4(b)、図5(b)、図6(b)については吸着率(%)である。

[0065] 図4に示すようにクロムイオンの場合、他社製品Xは攪拌時間を60分にしてもほとんど吸着されず、また他社製品Yは攪拌時間60分で47%の吸着率であったが、本実施例のハイドロタルサイト様物質は、攪拌時間1分の時点でほぼ95%以上を示し、その後、攪拌時間60分までのいずれの時点でも約99.9%の吸着率を示した。

[0066] また、図5に示すようにホウ素イオンの場合、他社製品Xは攪拌時間を60分にしてもほとんど吸着されず、また他社製品Yは攪拌時間60分で7%の吸着率であり、従来市販されている製品ではホウ素イオンを良好に吸着することはできなかったが、本実施例のハイドロタルサイト様物質は、攪拌時間1分の時点でほぼ47%程度、10分以内に60%以上、60分で92.2%の吸着率を示した。

[0067] 図6に示すようにフッ素イオンの場合、他社製品Xは攪拌時間60分で0%、他社製品Yは攪拌時間60分で30.1%の吸着率であったが、本実施例のハイドロタルサイト様物質は、攪拌時間60分でほぼ79.1%の吸着率を示した。

4) 初期濃度がクロムイオン50ppm、ホウ素イオン100ppm、フッ素イオン80ppmである溶液100mlをそれぞれ準備し、上述の試験と同様に、本実施例により製造したハイドロタルサイト様物質の粉末試料1gを添加し、マグネチックスターラーで10分間攪拌した後、ろ過するという一連の処理を行った場合の結果を下の表2に示す。

[0068] [表2]

	クロム	ホウ素	フッ素
初期濃度	50ppm	100ppm	80ppm
処理後	0.036ppm	7.8ppm	16.7ppm

処理後において、それぞれの陰イオン濃度は、0.036ppm、7.8ppm、16.7ppmと低減し、同じハイドロタルサイト様物質によって各種陰イオンにそれぞれ大きな陰イオン吸着効果が確認された。

[0069] 以上、本実施例のハイドロタルサイト様物質は、ホウ素イオンを含むあらゆる陰イオンに対して、従来市販されているハイドロタルサイト製品と比較して飛躍的な、イオン選択性を超えた吸着効果があることがわかった。これは、本ハイドロタルサイト様物質の結晶子がナノサイズと小さいことと底面間隔の大きいことの2つの条件の相乗効果によるものと考えられ、他に例のない陰イオン吸着および陰イオン交換性能が得られると考えられる。

5) 実際のガラス繊維工場から排出されるホウ素含有廃水をそのまま用いたサンプルと、当該サンプルから炭酸を除去したサンプルとに対して本実施形態のハイドロタルサイト様物質を添加し、炭酸の有無により、ホウ素吸着性能に差を生じるか否かを示した実験結果を以下に示す。

[0070] 表3は、実際にサンプルとして使用した廃水の水質分析結果を示したものであり、廃水のホウ素の濃度は130mg/L、全炭酸の濃度は62mg/Lである。

[0071] [表3]

項目	分析値
PH(mg/L)	7.3
SS(mg/L)	28
ホウ素(mg/L)	130
フッ素(mg/L)	2.6
クロム(mg/L)	0.1未満
セレン(mg/L)	0.01未満
砒素(mg/L)	0.01未満
TOC(mg/L)	44
全炭酸(mg/L)	62
塩素(mg/L)	17,000
NO ₂ -N(mg/L)	0.2未満
NO ₃ -N(mg/L)	0.2未満

以下、実験手順について説明する。

- ・上記廃水を蒸留水で希釈し、ホウ素の濃度を10mg/L程度に調整した。
一つのサンプルについては、希釈した廃水をpH2の酸性にして抜気を10分行い、炭酸を除去した。もう一つのサンプルについてはこの抜気は行わない。
- ・次いで、両サンプルのpHを10に調整し、ハイドロタルサイト様物質を1000mg/Lまたは2000mg/L添加し、60分間スターラーで攪拌した。
- ・No. 5Cのろ紙でろ過したものを処理水として、パックテストにて水質分析を行い、処

理水のホウ素濃度を測定した。表4に、そのホウ素濃度の測定結果を示す。

[0072] [表4]

Run NO.	1	2	3	4
炭酸除去の有無	有り		無し	
pH調整(-)	10			
剤の添加量(mg/L)	1,000	2,000	1,000	2,000
処理水B(mg/L)	3	2	3	2
B除去率(%)	70	80	70	80
B吸着量(mg/g-R)	7	4	7	4

また、図7に上記表4の結果をグラフにしたものを示す。表4および図7示すように、炭酸除去の有無によるホウ素の吸着性能に対する差はみられなかった。これにより、炭酸の有無がハイドロタルサイト様物質の吸着性能に影響を及ぼさないことが実証された。

実施例 2

[0073] つぎに、上記実施例で得たハイドロタルサイト様物質を用いた有害物質の固定化方法について説明する。

[0074] ハイドロタルサイト様物質は、水に分散するなどスラリー状にしたものは手動、圧力ポンプまたはその他の手段によって、目的とする有害物質が含まれた対象物に向けて押し出して使用する。なお、乾燥して粉末状としたハイドロタルサイト様物質を、使用時に手動、圧力ポンプまたはその他の手段によって、目的とする有害物質が含まれた対象物に向けて押し出して使用するようにしてもよい。

[0075] 以上のように、本実施例は、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合してハイドロタルサイト様物質を合成した後、熟成を行わずに水分を除去または中和して得たハイドロタルサイト様物質を、直接対象物に添加するものである。こうすることによって、目的とする有害物質の陰イオンと効率よくイオン交換が行われ、対象物に含まれる有害物質の陰イオンが効率よくハイドロタルサイト様物質に取り込まれる。その結果、有害物質をハイドロタルサイト様物質に固定化して封じ込めることができる。

[0076] なお、事前に対象物にアルカリを添加しておき、その後、対象物に実施例1のハイドロタルサイト様物質を添加してもよい。事前にアルカリを添加することによって、対象

物が酸性である場合に、酸性の対象物に触れてハイドロタルサイト様物質が分解することを防止することができる。

実施例 3

[0077] 本実施例の有害物質の固定化方法では、実施例で用いたアルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液を、アルカリと混合しながら対象物に注入、添加するものである。酸性溶液をアルカリと混合しながら注入することによって、ハイドロタルサイト様物質が生成する過程で起きる陰イオン交換により、有害物質の陰イオンを固定化することができる。このようにハイドロタルサイト様物質の生成過程において有害物質の陰イオンを固定することによって、予め合成したハイドロタルサイト様物質およびその粉体を添加する場合よりも、さらに効率的に有害物質を固定化することができる。

[0078] 本実施例の方法は、セメントなどによって固化処理された土壌などの有害物質を含む対象物に適用することができる。なお、前記酸性溶液とアルカリの対象物質への添加の方法は、注入のほか、散布であってもよい。

実施例 4

[0079] 本実施例の有害物質の固定化方法では、実施例で製造したハイドロタルサイト様物質とともに、ゼオライトまたは／およびベントナイトを併用するものである。ハイドロタルサイト様物質で有害物質の陰イオンを固定化し、ゼオライトまたは／およびベントナイトを添加することにより有害物質の陽イオンを固定化して、有害物質の陰イオン、陽イオンの双方を除去し、廃棄物焼却灰等の有害物質の無害化、安定化に寄与することができる。さらに、ゼオライトまたは／およびベントナイトは弱いアルカリ雰囲気を維持することができるので、ハイドロタルサイト様物質の安定化にも寄与することができる。

[0080] 例えば、対象物が有害物質で汚染された汚染土壌である場合は、この汚染土壌にハイドロタルサイト様物質をゼオライトまたは／およびベントナイトとともに添加する。添加の方法としては、水と混合したものを汚染土壌に注入混合するか散布混合すればよい。また、対象物が有害物質を含む廃棄物焼却灰等である場合においても、この廃棄物等にハイドロタルサイト様物質をゼオライトまたは／およびベントナイトととも

に添加すればよい。

- [0081] また、土壌をゼオライトまたは／およびベントナイトの層と、ハイドロタルサイト様物質を含んだ土砂層とで覆うようにしてもよい。この場合、例えば、土壌をゼオライトまたは／およびベントナイトを含む土砂フィルターで覆い、さらにハイドロタルサイト様物質を含む土砂フィルターで覆うことにより、土壌の上から雨水などとともに付着した有害物質の陰イオンをハイドロタルサイト様物質を含むフィルターで固定化し、つぎに陽イオンをゼオライトまたは／およびベントナイトを含むフィルターで固定化することができる。したがって、ごみ焼却灰等の廃棄物処分場の周囲の土壌をこれらフィルターで覆えば、廃棄物処理場から出る有害物質を効果的に固定することができ、土壌の汚染防止に極めて有効である。
- [0082] 以上、本発明のハイドロタルサイト様物質の製造方法および有害物質の固定化方法について説明してきたがこれに限られず、本発明の思想を逸脱しない範囲で種々の変形実施が可能である。

請求の範囲

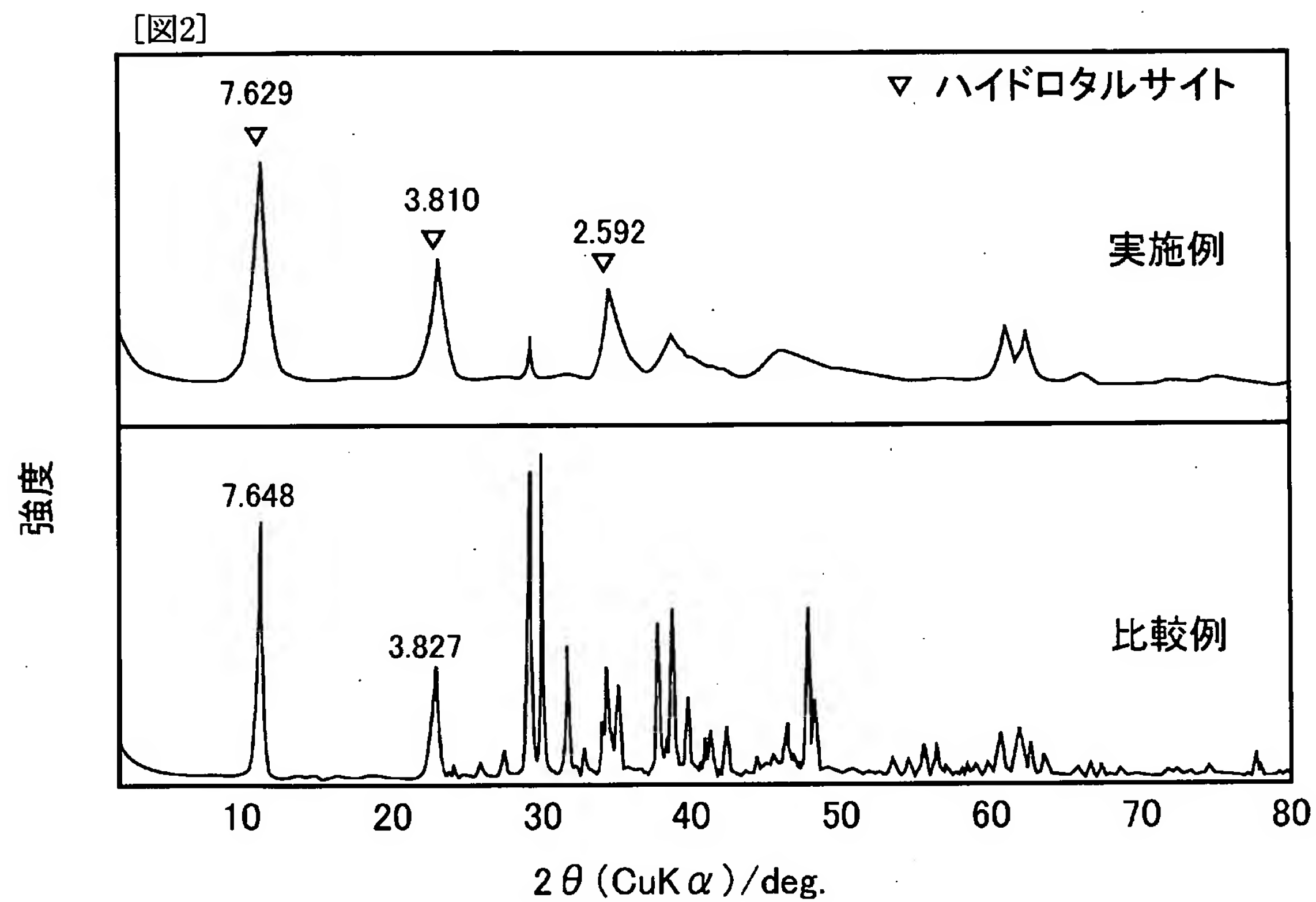
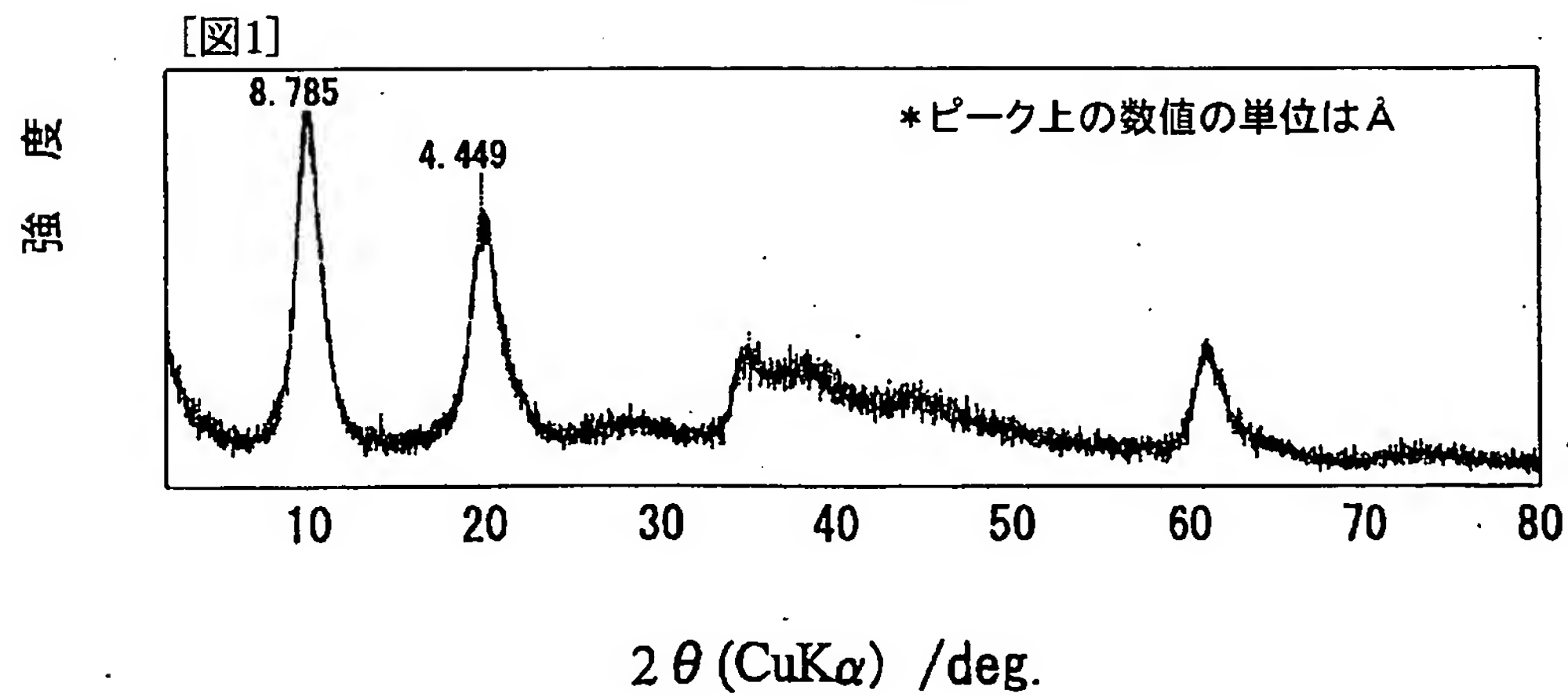
- [1] アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合し、熟成を行わずに水分を除去または中和することで合成され、結晶子サイズが20nm以下であることを特徴とするハイドロタルサイト様物質。
- [2] 平均結晶子サイズが10nm以下であることを特徴とする請求項1記載のハイドロタルサイト様物質。
- [3] 底面間隔が硝酸型で0.85nm以上で炭酸型および塩素型では0.78nm以上であることを特徴とするハイドロタルサイト様物質。
- [4] 炭酸イオンの共存下で、陰イオンを同時に吸着またはイオン交換可能なことを特徴とするハイドロタルサイト様物質。
- [5] アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合してハイドロタルサイト様物質をした後、熟成を行わずに水分を除去または中和することを特徴とするハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [6] 前記アルミニウムイオンと前記マグネシウムイオンのモル比が1:5～1:2の範囲にあることを特徴とする請求項5に記載のハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [7] 前記酸性溶液に溶解していないアルミニウム化合物または／およびマグネシウム化合物を含むことを特徴とする請求項5または6に記載のハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [8] 前記アルミニウムイオンのアルミニウム源として、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ボーキサイト、ボーキサイトからのアルミナ製造残渣、アルミスラッジのいずれか1つ以上を用いることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載のハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [9] 前記マグネシウムイオンのマグネシウム源として、ブルーサイト、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネサイトの焼成物のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする請求項5～8のいずれか1項に記載のハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [10] 前記アルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、石灰、セメントの固化材のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする請求項5～9のいずれか1項に記載のハ

イドロタルサイト様物質の製造方法。

- [11] 前記酸性溶液および前記アルカリ性溶液に炭酸イオンを含まないことを特徴とする請求項5〜10のいずれか1項に記載のハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [12] 前記酸性溶液と前記アルカリ性溶液を100℃以下で混合することを特徴とする請求項5〜11のいずれか1項に記載のハイドロタルサイト様物質の製造方法。
- [13] アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液とアルカリを含むアルカリ性溶液を混合してハイドロタルサイト様物質をした後、熟成を行わずに水分を除去または中和して得たハイドロタルサイト様物質を、直接対象物の位置で合成されるように添加することを特徴とする有害物質の固定化方法。
- [14] 前記対象物にアルカリを添加した後、前記ハイドロタルサイト様物質を添加することを特徴とする請求項13に記載の有害物質の固定化方法。
- [15] アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液をアルカリと混合しながら対象物に添加することを特徴とする有害物質の固定化方法。
- [16] 前記アルミニウムイオンと前記マグネシウムイオンのモル比が1:5〜1:2の範囲にあることを特徴とする請求項13〜15のいずれか1項に記載の有害物質の固定化方法。
- [17] 前記酸性溶液に溶解していないアルミニウム化合物または／およびマグネシウム化合物を含むことを特徴とする請求項13〜16のいずれか1項に記載の有害物質の固定化方法。
- [18] 前記アルミニウムイオンのアルミニウム源として、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ボーキサイト、ボーキサイトからのアルミナ製造残渣、アルミスラッジのいずれか1つ以上を用いることを特徴とする請求項13〜15のいずれか1項に記載の有害物質の固定化方法。
- [19] 前記マグネシウムイオンのマグネシウム源として、ブルーサイト、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネサイトの焼成物のいずれか1つ以上を用いることを特徴とする請求項13〜18のいずれか1項に記載の有害物質の固定化方法。
- [20] 前記アルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、石灰、セメントの固化材の

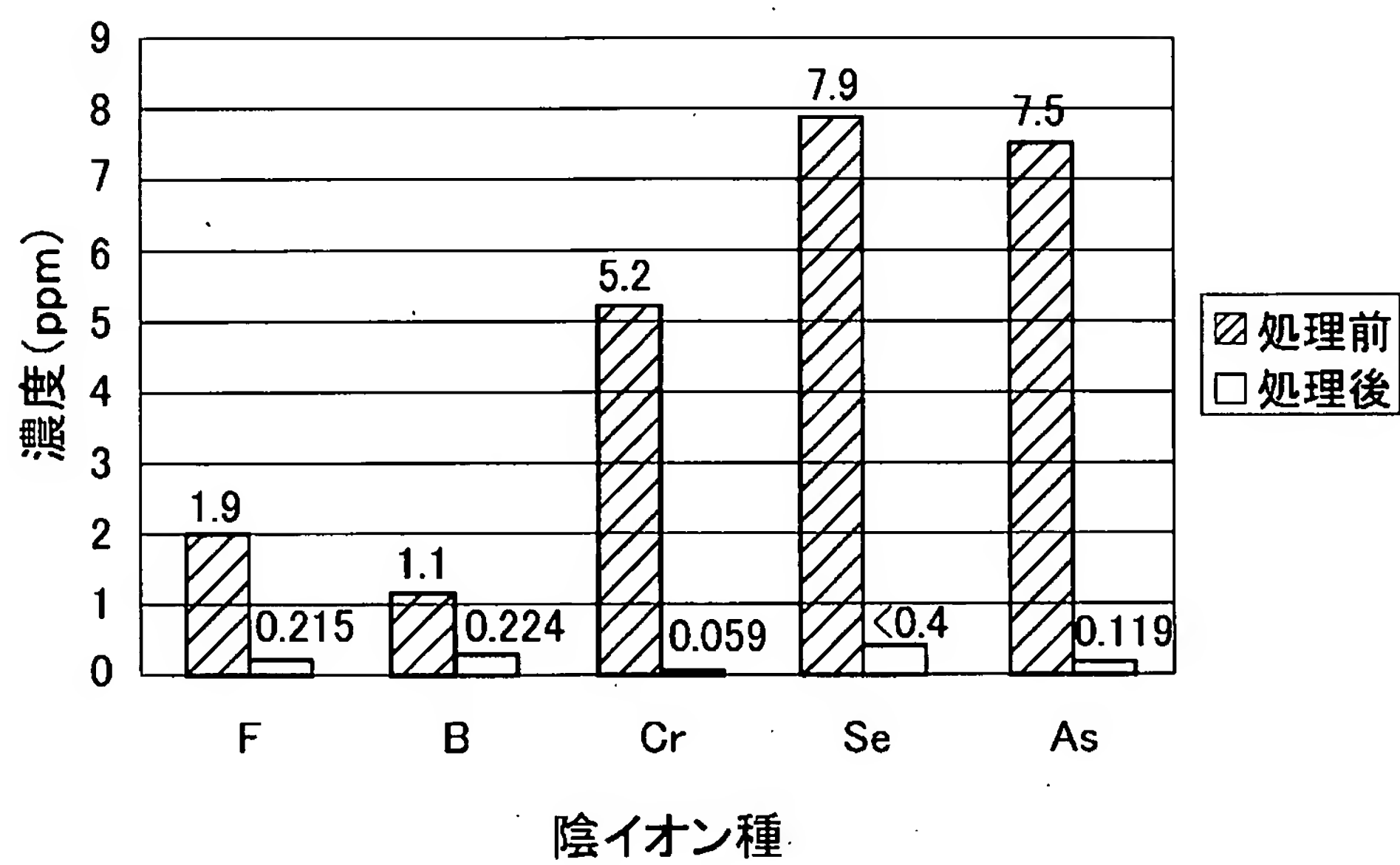
いずれか1つ以上を用いることを特徴とする請求項13～19のいずれか1項に記載の有害物質の固定化方法。

- [21] 前記酸性溶液および前記アルカリ性溶液に炭酸イオンを含まないことを特徴とする請求項13または14に記載の有害物質の固定化方法。
- [22] ゼオライトまたは／およびベントナイトを併用することを特徴とする請求項13～21のいずれか1項に記載の有害物質の固定化方法。
- [23] 前記対象物は有害物質で汚染された汚染土壌、その汚染水または有害物質を含む廃棄物、およびその浸出水等であって、この有害物質で汚染された汚染土壌または有害物質を含む廃棄物等に前記ハイドロタルサイト様物質をゼオライトまたは／およびベントナイトとともに添加することを特徴とする請求項22に記載の有害物質の固定化方法。
- [24] 汚染土壌をゼオライトまたは／およびベントナイトのフィルター層と、前記ハイドロタルサイト様物質のフィルター層とで覆うことを特徴とする請求項22に記載の有害物質の固定化方法。

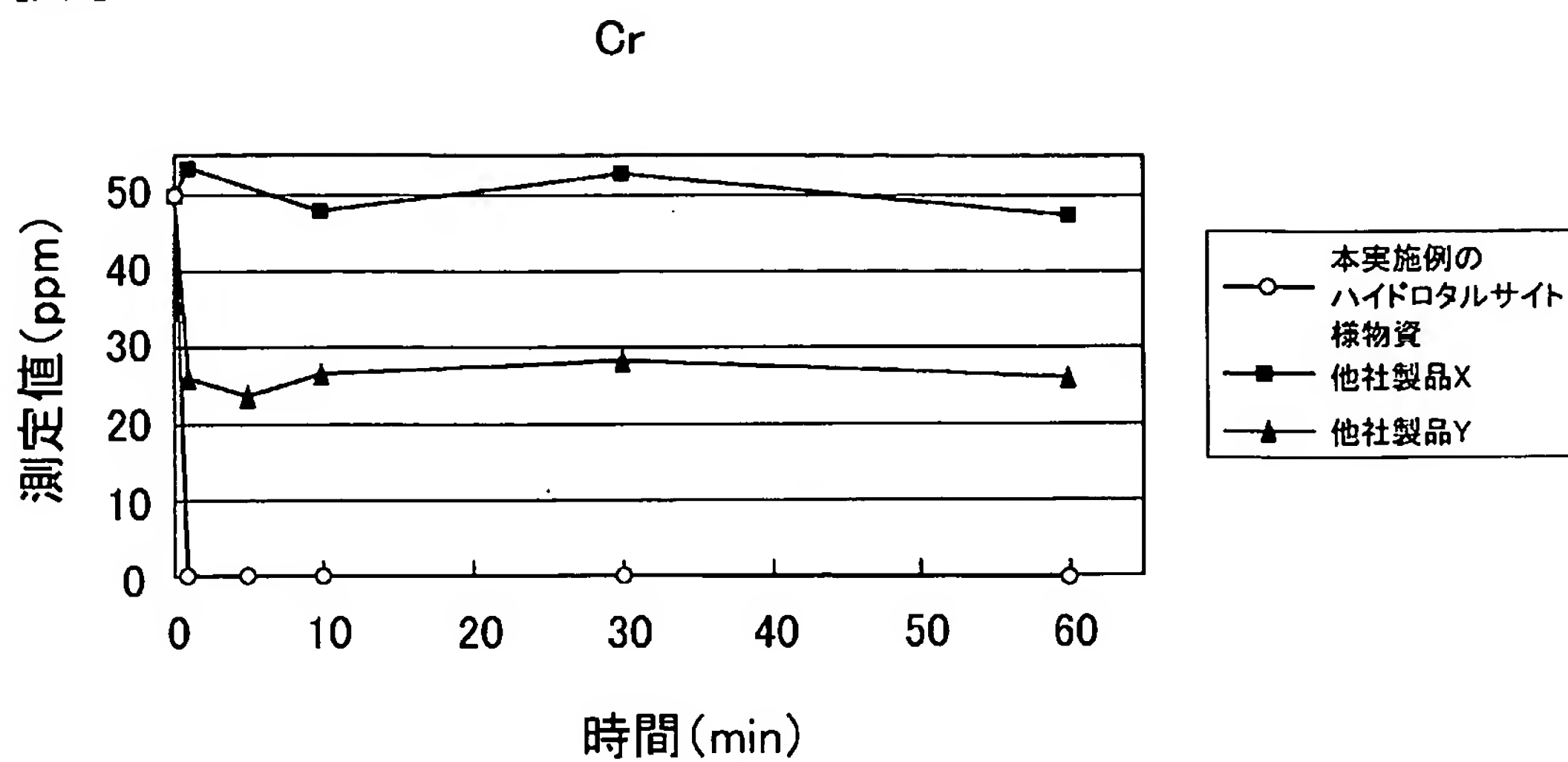


[図3]

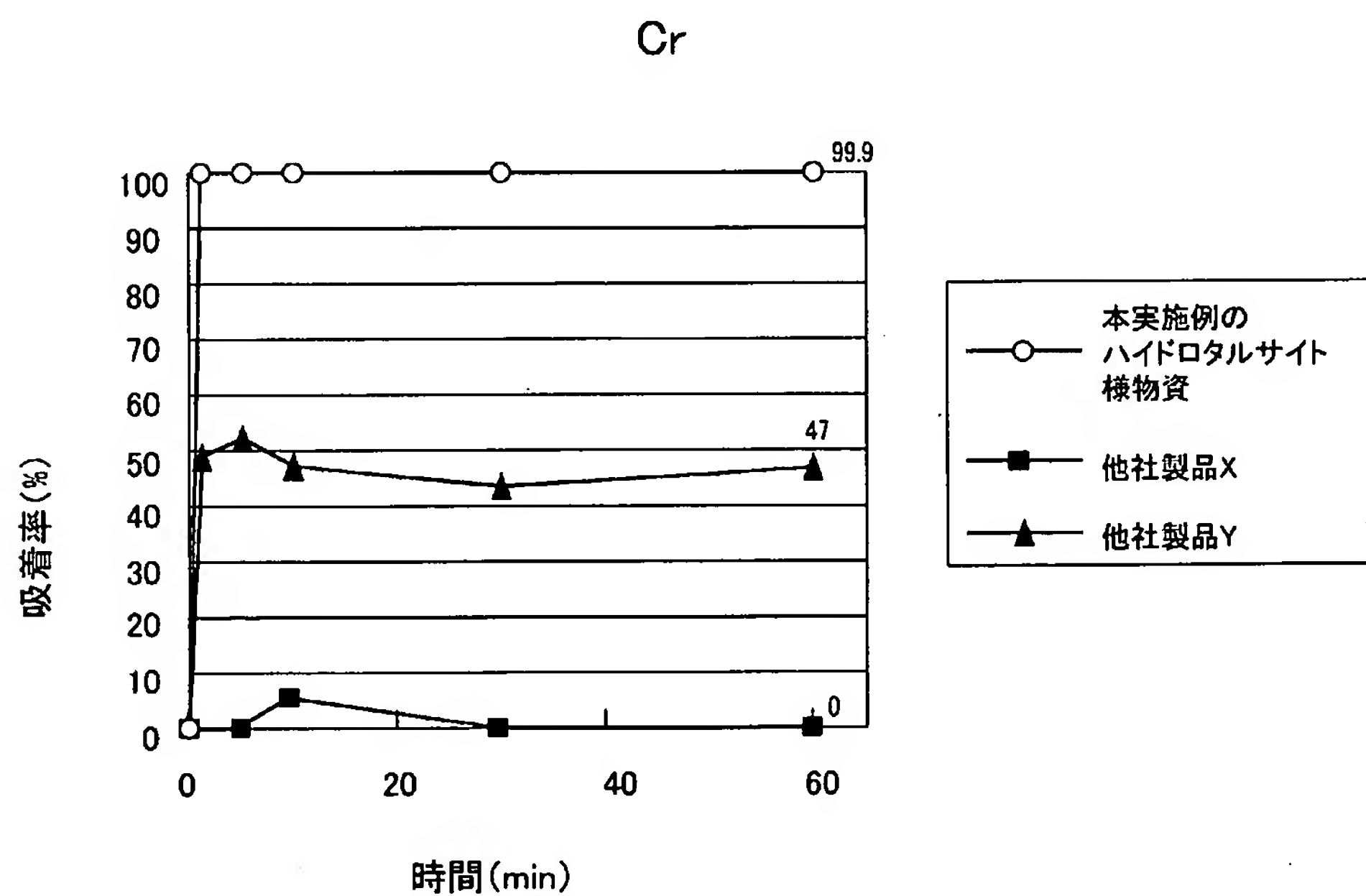
(5種陰イオン混在溶液に対して添加10分攪拌処理後の濃度)



[図4]

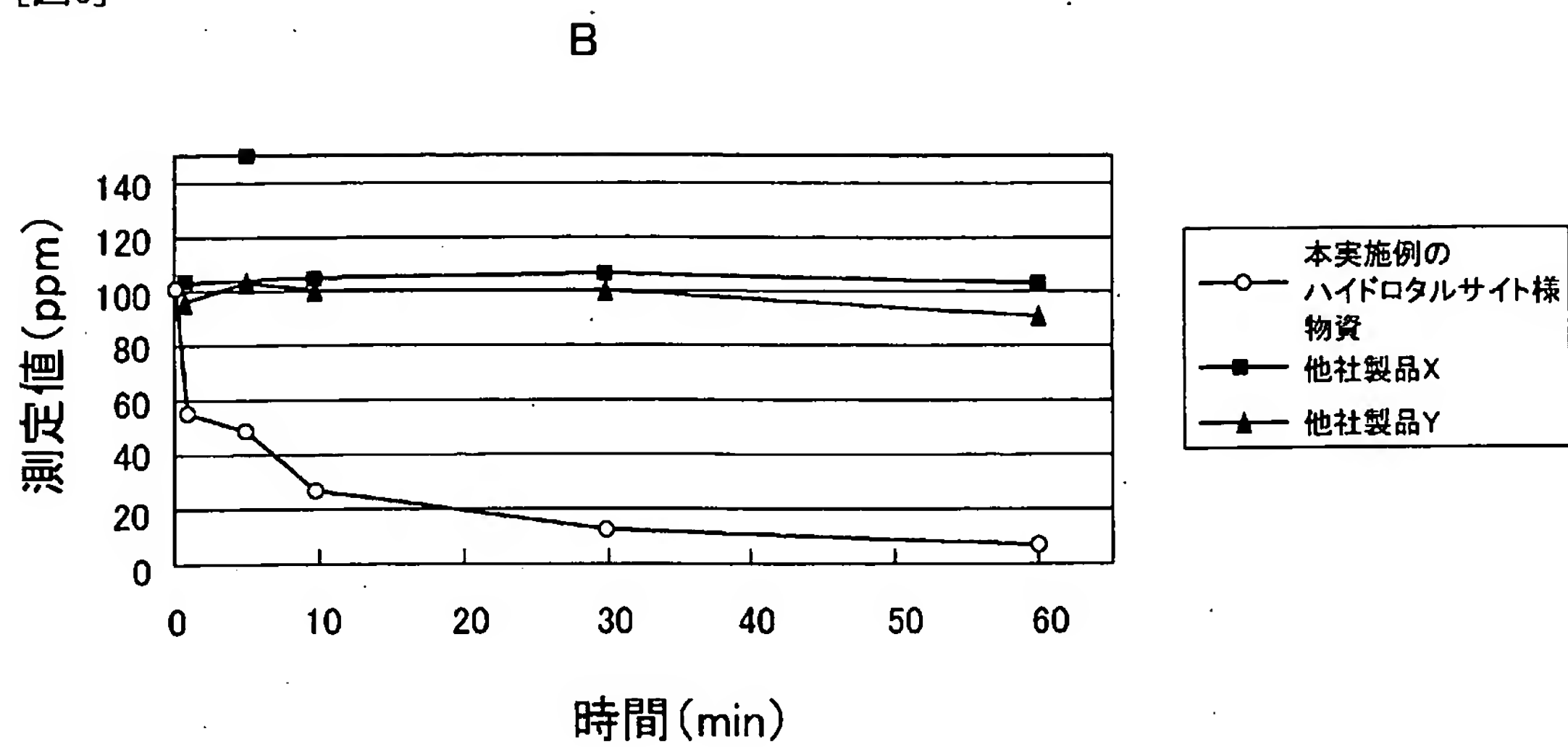


(A)

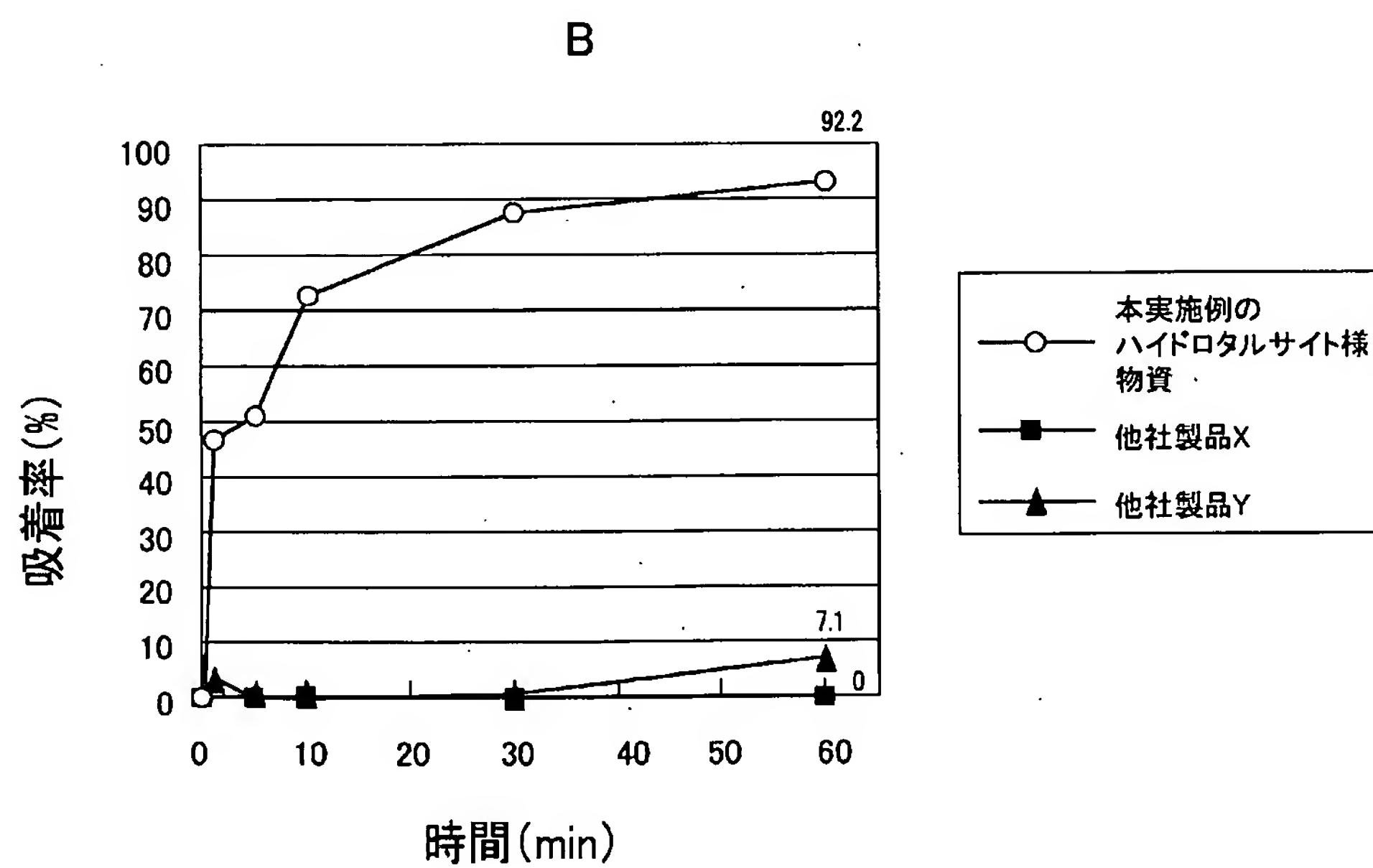


(B)

[図5]

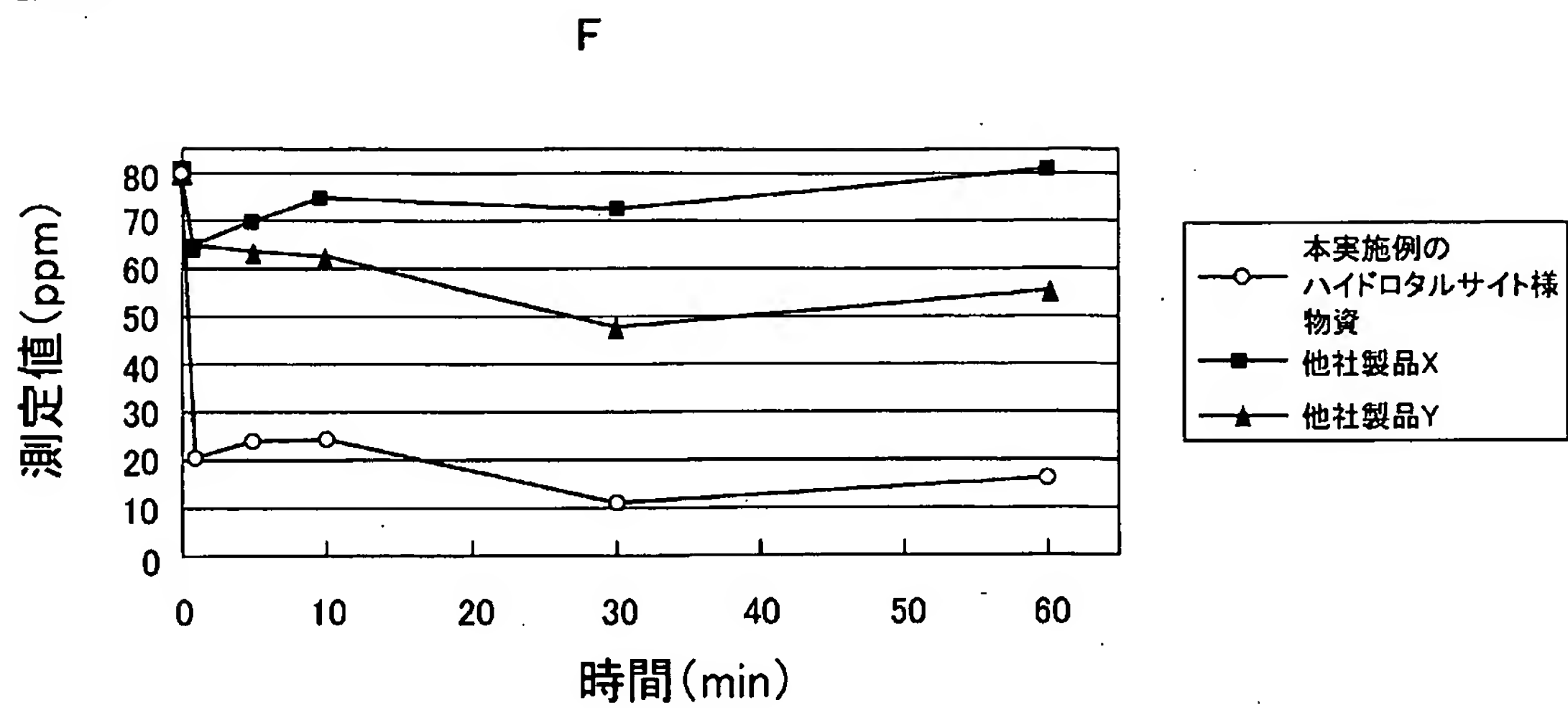


(A)

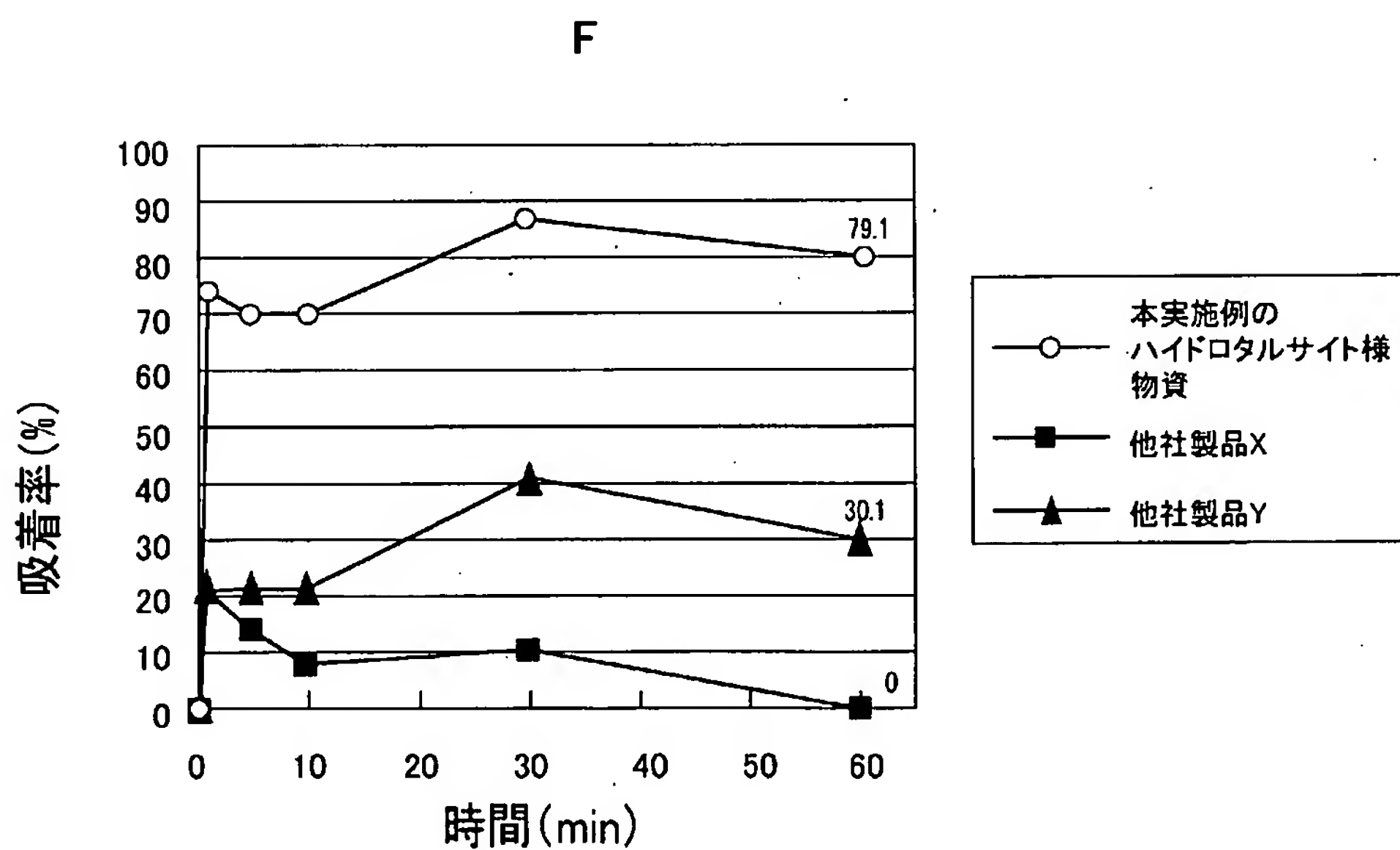


(B)

[図6]

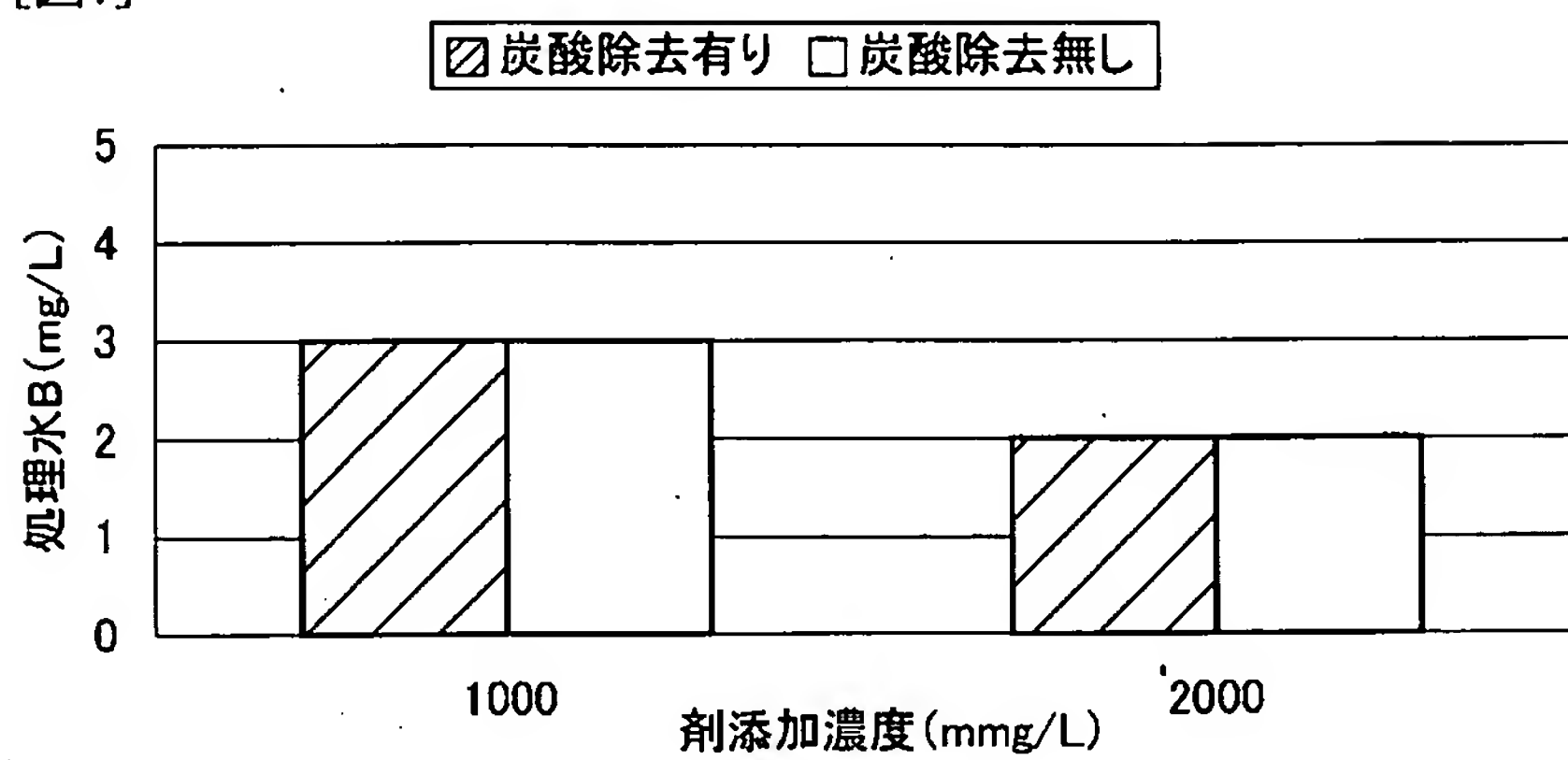


(A)



(B)

[図7]



10mg/Lのホウ素溶液に対する炭酸の影響